

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-080329

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

B01J 35/10

B01J 35/10

B01D 53/86

B01J 21/12

(21)Application number : 05-229237

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.09.1993

(72)Inventor : TOMIKAWA TAKAYUKI  
TAKADA SUSUMU  
ISHII SHIGERU  
YASUDA NORIYUKI  
YAGO NAOKI

## (54) CATALYST CARRIER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To sufficiently decompose ozone even when the ozone concn. is high and a large amt. of gas is introduced by using a porous body contg. a specified number of pores having a specified diameter and other pores having a specified diameter and with the total pore volume specified.

CONSTITUTION: This catalyst carrier consists of a porous body contg.  $\geq 50$ vol.%, based on the total pore volume, of pores having  $\geq 0.1\mu\text{m}$  diameter and  $\geq 5$ vol.% of pores having  $\geq 5\mu\text{m}$  diameter measured by the method of mercury penetration and with the total pore volume controlled to  $\geq 0.4\text{cc/g}$ .

Consequently, when a catalyst is deposited on such a porous body and the body is used as an ozone filter, a gas contg. ozone not only reacts with an active metal on the porous body surface but rapidly intrudes inside from the open part on the porous body surface, and the gas is brought into contact with the active metal and decomposed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3562827

[Date of registration] 11.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Catalyst support which consists of the porous body whose total pore volume for which the total pore volume has pore with a diameter of 0.1 micrometers or more 50% or more, and the total pore volume has pore with a diameter of 5 micrometers or more 5% or more in the pore distribution measured by the method of mercury penetration is 0.4 or more cc/g.

[Claim 2] Catalyst support according to claim 1 to which they have five stomatal apertures with a diameter of 0.05mm or more on it even if the front face has few porous bodies per two 1mm.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the suitable catalyst support for the ozone filter used for the deodorization machine of the ozone concomitant use used for new catalyst support, the cracking unit of ozone generated in more detail from the corona discharge sections, such as an optical copying machine, facsimile, and a laser beam printer, a refrigerator, a toilet, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, activated carbon, an ozone filter, etc. of a honeycomb mold are used for the deodorization machine of the ozone concomitant use used for the cracking unit of ozone generated from the corona discharge sections, such as an optical copying machine, facsimile, and a laser beam printer, a refrigerator, a toilet, etc.

[0003] This ozone filter usually supports an ozonolysis catalyst to porosity support. As this porosity support Specific surface area by 0.5 or more cc/g For example, the porous body more than 20m<sup>2</sup>/g (JP,57-160948,A), [ pore volume ] The volume which total pore volume is 0.5 - 1.5 cc/g, and is 1000-10000A of pore size before long The porous body of 0.2 - 0.6 cc/g (JP,62-61637,A), The porous body which has specific-surface-area of 100-350m<sup>2</sup>/g, and has a peak respectively clear one [ at a time ] in 500A from 100A from the radius of 40A, and the radius of 100A (JP,1-34929,A), The porous body which has one peak, respectively in 15-100A of pore radii, and 500A - 1 micrometer of pore radii (JP,1-254254,A), The porous body which has a peak respectively clear one [ at a time ] in the radius of 40-200A, and radius of 200-3000A (JP,2-15485,A), Pore volume with 0.3 or more cc/g and a pore diameter of 100A or more is proposed [ 60% or more of porous body (JP,2-75341,A) of total pore volume etc. ] for total pore volume until now.

[0004] The amount of the ozone discharged from the device accelerated every year increased, and its airflow has also increased, and it is becoming impossible however, to fully attain the purpose with the ozone filter using the conventional porous body which was recently described above. That is, when airflow was large, the old ozone filter had to make low concentration of the ozone which should be processed, and when it dared have used by high concentration, it had the fault that a life was short. This is considered to originate in each conventional ozone filter mainly consisting of pore size 0.1 micrometers or less.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention conquers the fault which such a conventional ozone filter has, highly [ an ozone level ], even when there is much airflow, it can fully demonstrate the ozonolysis effectiveness, and it is made for the purpose of offering the catalyst support which consists of the porosity Plastic solid which moreover gives the long ozone filter of a life etc. also at an elevated temperature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that especially this invention persons should develop the catalyst support which was suitable as an ozone filter, the volume which has specific pore distribution and all pores occupy came to complete this invention for the ability of that purpose to be attained by using the porous body more than fixed based on a header and this knowledge. [0007] Namely, this invention is set to the pore distribution measured by the method of mercury penetration. The catalyst support which consists of the porous body whose total pore volume for which the total pore volume has pore with a diameter of 0.1 micrometers or more 50% or more, and the total pore volume has pore with a diameter of 5 micrometers or more 5% or more is 0.4 or more cc/g, Preferably, when it observes under a microscope, the catalyst support which has five stomatal apertures with a diameter of 0.05mm or more on it even if few [ 1mm / per two ] on the front face is offered.

[0008] As an ingredient of the porous body which constitutes the catalyst support of this invention, although used as an ingredient of an ozone filter until now, it can be chosen out of inside as arbitration. An alumina, a silica, a titania, a zirconia, silica alumina, a silica magnesia, an alumina magnesia, an alumina titania, a silica titania, an alumina zirconia, a silica zirconia, a zeolite, etc. are one of such things, for example.

[0009] In this invention, in the pore distribution when measuring these ingredients with a method of mercury penetration, pore with a diameter of 0.1 micrometers or more is [ the total pore volume ] 70% or more preferably 50% or more, and it is required for pore with a diameter of 5 micrometers or more to form in the porous body of the total pore volume which it has 10% or more preferably 5% or more.

[0010] In order to acquire such pore distribution, the grain size of 0.5 micrometers or more, a granule 5 micrometers or more is preferably made into a subject, extrusion molding of the raw material which contains 20 or less % of the weight of granules with a grain size of 0.1 micrometers or less in this is carried out, and it is calculated. As a result of this concentrating near the front face and forming a smooth side if a granule with a grain size of 0.1 micrometers or less increases more than 20 % of the weight since there is generally an inclination for what has a small grain size to gather near the front face in an ingredient in the case of extrusion molding, desired pore distribution will be acquired.

[0011] Heat can be rapidly applied in the case of desiccation or baking, and 0.1 micrometers or more of desired pore distribution can also be made to form by generating an about 5-10-micrometer detailed crack preferably after extrusion molding outside it using the raw material which makes a subject a granule with a grain size of 0.1 micrometers or less.

[0012] Moreover, in this invention, although it is required to consider as the porous body whose total pore volume is 0.4 or more cc/g, the adjustment and desiccation of the amount of the volatility matter which exist for example, in a raw material, and control of the heating conditions in the case of baking can attain this requirement.

[0013] Next, although what has five stomatal apertures with a diameter of 0.05mm or more on it even if few [ 1mm / per two ] on the front face is desirable as for the porous body of this invention, formation of such a stomatal aperture is performed by blending the volatility matter with a particle size of 0.05mm or more into a raw material in the case of shaping. As this volatility matter, inorganic substances, such as the organic substance, such as a cellulose, synthetic resin, naphthalene, and camphor, a carbonaceous object, a boric acid, and a carbonate, are used, for example. These are usually blended at 5 - 20% of the weight of a rate to a porous body formation raw material.

[0014] Moreover, desired pore distribution and a desired surface stomatal aperture may be made to form by coming without using a detailed particle, using a binder, preparing contractile granulation with a particle size of 0.05mm or more, making it contract, while carrying out shaping after baking of this granulation at a predetermined configuration and making each granulation solidify, and generating pore between granulation. As a binder in this case, synthetic material, such as quality of a natural product, such as water soluble chlorophyll derivatives, an alginic acid, and gelatin, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose and a denaturation cellulose like ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, and a water-soluble polymer like a polyvinyl pyrrolidone, is used.

[0015] Since the one where specific surface area is larger gives the good support of a filter shape as a very fine particle generally used in order to prepare granulation, it is desirable to use the thing more than specific-surface-area of 50m<sup>2</sup>/g.

[0016] in order to manufacture the catalyst support of this invention, necessary comes out of said necessary raw material component carried out comparatively, and it mixes, and after adding and kneading a suitable quantity of water, extrusion molding is carried out to a necessary configuration. Thus, the acquired Plastic solid is dried at the temperature of 100-300 degrees C next. Although this desiccation is usually performed under atmospheric pressure, in order to promote pore formation, it can also carry out under reduced pressure. It calculates at the temperature of 500-1100 degrees C after desiccation using an electric furnace etc. This firing time is usually within the limits of 1 - 10 hours.

[0017] Thus, the porous body which contains pore with the diameter of the range of 0.01-10 micrometers in the range of 0.4 - 1.5 cc/g is obtained. As a specific surface area of this porous body, more than 50m<sup>2</sup>/g is desirable.

[0018] In this invention, when this porous body is made to support a catalyst and it considers as an ozone filter the things [ above pore distribution and above having prepared especially the surface stomatal aperture ], the gas containing ozone advances promptly into internal pore from the stomatal aperture on the front face of a porous body, contacts an active metal and it not only reacts with the active metal which exists in a porous body front face, but is decomposed.

[0019] Thus, the catalyst support of this invention obtained can be formed in configurations of arbitration, such as the shape of cylindrical, a prismatic form, tubular, a globular shape, and a cylinder, can make the catalytic activity component according to each purpose of use able to support, and can be made into a catalyst.

[0020] When using the catalyst support of this invention for an ozone filter, considering as a honeycomb configuration is advantageous.

[0021] A catalyst metal component for baking like molybdenum, a tungsten, nickel, cobalt, a hydrogenation catalyst metal component like copper, platinum, palladium, and a rhodium as an example of the catalytic activity component which the catalyst support of this invention can be made to support, cobalt, nickel, molybdenum, a tungsten, manganese, vanadium, a zirconium, a catalyst metal component for ozonolyses like silver, etc. can be mentioned.

[0022] After infiltrating into catalyst support the water solution which dissolved the compound of these metals in order to make the catalyst support of this invention support a catalyst metal component for example, it can be performed by repeating several times until the actuation which can be burned at 300-600 degrees C is adsorbed in the catalyst metal component of an initial complement.

[0023]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

[0024] The example 1 aluminum-hydroxide (particle size of 2-5 micrometers) 58 weight section, and the silica A (particle-size [ of 1-4 micrometers ], and specific-surface-area 18m<sup>2</sup>/g) 19 weight section, After blending dryly the silica B (particle-size [ of 0.01-0.05 micrometers ], and specific-surface-area 100m<sup>2</sup>/g) 7 weight section, the boric-acid (the 1st class of reagent) 16 weight section, and the methyl cellulose system binder 8 weight section, to this The water 27 weight section, As a plasticizer, the glycerol 8 weight section was added and it kneaded by the batch kneader. Subsequently, by carrying out extrusion molding of this kneading object to a honeycomb configuration, and calcinating this Plastic solid in 800 degrees C for 1 hour, after drying at 200 degrees C for 1 hour, it has 31mm long, 28mm wide, and a dimension with a die length of 12mm, and 58.4% [ of numerical apertures ], bore-diameter [ of 1.49mm ], thickness [ of 0.46mm ], and pitch 1.95mm honeycomb structure-like support was manufactured. The pore diameter distribution measured by the mercury porosimeter of this support is shown in drawing 1 as a graph I.

[0025] As it will understand from now on, the total pore volume of this support was 0.57 cc/g, and the percentage of as opposed to the total pore volume of the pore of 82% and 5 micrometers or more of apertures in the rate to the total pore volume of the pore of 0.1 micrometers or more of apertures was 21%.

[0026] Moreover, when the microphotography was taken about five front faces chosen at random [ this support ] and the number of with a 1mm diameter [ that / diameter 0.05mm or more per two ] stomatal apertures was read, that number was 2-5 pieces.

[0027] Honeycomb structure-like support was manufactured like the example 1 except having changed [ the amount of example 2 aluminum hydroxide / the amount of 61 weight sections and Silica A ] the amount of 18 weight sections and a boric acid into 6 weight sections for the amount of 15 weight sections and Silica B. Pore diameter distribution of this thing is shown in drawing 1 as a graph II.

[0028] As it will understand from now on, the total pore volume of this support was 0.51 cc/g, and the percentage of as opposed to the total pore volume of the pore of 53% and 5 micrometers or more of apertures in the rate to the total pore volume of the pore of 0.1 micrometers or more of apertures was 8%. Moreover, the number of the stomatal apertures of the front face for which it asked like the example 1 was 0-1.

[0029] The example 3 aluminum-hydroxide (particle size of 2-5 micrometers) 58 weight section, the silica A (particle-size [ of 1-4 micrometers ]) and specific-surface-area 8m<sup>2</sup>/g) 19 weight section, and the boric-acid (the 1st class of reagent) 16 weight section and the methyl cellulose system binder 8 weight section were blended dryly. Next, the solution which added the silica B (particle-size [ of 0.01-0.05 micrometers ]) and specific-surface-area 100m<sup>2</sup>/g) 7 weight section and the glycerol 8 weight section as a plasticizer to the starch water-solution 30 weight section 10% of the weight was mixed with the above-mentioned dry-blending object, and it kneaded by the batch kneader. Extrusion molding of this kneading object was carried out, and the same honeycomb structure-like support as an example 1 was manufactured. Pore diameter distribution of this thing is shown in drawing 1 as a graph III.

[0030] As it will understand from now on, the total pore volume of this support was 0.51 cc/g, and the percentage of as opposed to the total pore volume of the pore of 87% and 5 micrometers or more of apertures in the rate to the total pore volume of the pore of 0.1 micrometers or more of apertures was 10%. Moreover, the number of the stomatal apertures of the front face for which it asked like the example 1 was

15-25.

[0031] After adding and kneading the water 50 weight section into the mixture of the same aluminum-hydroxide 62.5 weight section as having used in the example of comparison 1 example 1, and the same silica B37.5 weight section as having used in the example 1, extrusion molding was carried out and the same honeycomb structure-like support as an example 1 was manufactured. Pore diameter distribution of this thing is shown in drawing 1 as a graph IV.

[0032] As it will understand from now on, the total pore volume was 0.69 cc/g and the percentage of as opposed to the total pore volume of the pore of 11% and 5 micrometers or more of apertures in the rate to the total pore volume of the pore of 0.1 micrometers or more of apertures was 2%.

[0033] Honeycomb structure-like support was completely manufactured like the example 1 except changing the amount of example of comparison 2 each component used into the aluminum-hydroxide 62.4 weight section, the silica A18.8 weight section, the silica B18.8 weight section, the boric-acid 5 weight section, and the water 46 weight section. Pore diameter distribution of this thing is shown in drawing 1 as a graph V.

[0034] As it will understand from now on, the total pore volume of this support was 0.73 cc/g, and the percentage of as opposed to the total pore volume of the pore of 51% and 5 micrometers or more of apertures in the rate to the total pore volume of the pore of 0.1 micrometers or more of apertures was 2%.

[0035] The ozone filter included at a rate of cobalt oxide conversion 50 - 200 mg/g support was manufactured by repeating the actuation which can be burned for 30 minutes in 400 degrees C about each of the honeycomb structure-like support obtained in example of reference 1 examples 1-3, and the examples 1 and 2 of a comparison after infiltrating a cobaltous acetate water solution 18% of the weight 3 times. Such specific surface area is shown in Table 1.

[0036] Next, about the filter using the support of examples 1 and 2 and the examples 1 and 2 of a comparison, the ozonolysis ability under -10-degree C temperature, 100 ppm of inlet-port ozone levels, and the conditions of space-velocity 17000hr-1 is measured, and the result is shown in Table 1.

[0037]

[Table 1]

実験番号	担 体	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	オゾン分解率 (%)				
			開始時	30分後	60分後	80分後	120分後
1	実施例 1	110	100	100	100	100	99
2	実施例 2	105	100	99.5	98.5	95	89
3	比較例 1	150	100	92	70	—	—
4	比較例 2	90	100	97	76	—	—

[0038] The ozone filter using the support of this invention has few capacity falls with time remarkably compared with the thing using the other support so that clearly from this table.

[0039] Next, ozonolysis ability was measured about the ozone filter using the support obtained in the examples 1 and 3 under 25-degree C temperature, 100 ppm of inlet-port ozone levels, and the conditions of space-velocity 58000hr-1. This result is shown in Table 2.

[0040]

[Table 2]

実験番号	担 体	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	オゾン分解率 (%)			
			開始時	60分後	120分後	180分後
1	実施例 1	110	93	82.5	78.0	73.5
2	実施例 3	50	94	87.5	82.5	80

[0041] The thing using the support which has five stomatal apertures with a diameter of 0.05mm or more on it even if few [ 1mm / per two ] on a front face shows the higher rate of an ozonolysis compared with less than five things so that clearly from this table.

[0042]

[Effect of the Invention] The catalyst using the support of this invention shows high catalytic activity and activity durability compared with the catalyst using the other support. And since especially this effectiveness is remarkable when it uses as an ozone filter as the shape of honeycomb structure, it is suitable as an object

for ozone filters.

---

[Translation done.]

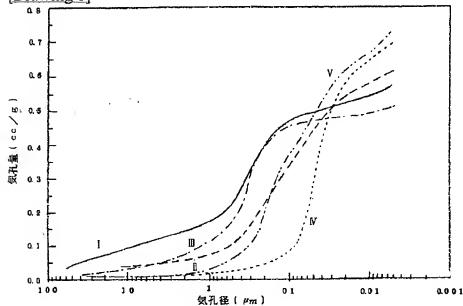
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIFI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section partition] The 1st partition of the 2nd section  
 [Publication date] July 24, Heisei 13 (2001. 7.24)

[Publication No.] JP,7-80329,A  
 [Date of Publication] March 28, Heisei 7 (1995. 3.28)  
 [Annual volume number] Open patent official report 7-804  
 [Application number] Japanese Patent Application No. 5-229237  
 [The 7th edition of International Patent Classification]

B01J	35/10	301
ZAB		
B01D	53/86	ZAB
B01J	21/12	ZAB

[FI]

B01J	35/10	301 F
ZAB		
21/12	ZAB A	
B01D	53/36	ZAB F

[Procedure revision]  
 [Filing Date] September 8, Heisei 12 (2000. 9.8)  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0003  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]

[0003] This ozone filter usually supports an ozonolysis catalyst to porosity support, and, for pore volume, specific surface area is [ the porous body more than 20m<sup>2</sup>/g (JP,57-160948,A) and total pore volume ] 0.5 - 1.5 cc/g, for example in 0.5 or more cc/g as this porosity support. The volume of 1000-10000A of pore size before long And the porous body of 0.2 - 0.6 cc/g (JP,62-61637,A), The porous body which has specific-surface-area of 100-350m<sup>2</sup>/g, and has a peak respectively clear one [ at a time ] in 500A from 100A from the radius of 40A, and the radius of 100A (JP,1-34929,A), The porous body which has one peak, respectively in 15-100A of pore radii, and 500A - 1 micrometer of pore radii (JP,1-254254,A), The porous body which has a peak respectively clear one [ at a time ] in the radius of 40-200A, and radius of 200-3000A (JP,2-15485,B), Pore volume with 0.3 or more cc/g and a pore diameter of 100A or more is proposed [ 60% or more of porous body (JP,2-75341,A) of total pore volume etc. ] for total pore volume until now.

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-080329

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

B01J 35/10

B01J 35/10

B01D 53/86

B01J 21/12

(21)Application number : 05-229237

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.09.1993

(72)Inventor : TOMIKAWA TAKAYUKI

TAKADA SUSUMU

ISHII SHIGERU

YASUDA NORIYUKI

YAGO NAOKI

## (54) CATALYST CARRIER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To sufficiently decompose ozone even when the ozone concn. is high and a large amt. of gas is introduced by using a porous body contg. a specified number of pores having a specified diameter and other pores having a specified diameter and with the total pore volume specified.

CONSTITUTION: This catalyst carrier consists of a porous body contg.  $\geq 50$  vol.%, based on the total pore volume, of pores having  $\geq 0.1$   $\mu$ m diameter and  $\geq 5$  vol.% of pores having  $\geq 5$   $\mu$ m diameter measured by the method of mercury penetration and with the total pore volume controlled to  $\geq 0.4$  cc/g. Consequently, when a catalyst is deposited on such a porous body and the body is used as an ozone filter, a gas contg. ozone not only reacts with an active metal on the porous body surface but rapidly intrudes inside from the open part on the porous body surface, and the gas is brought into contact with the active metal and decomposed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3562827

[Date of registration] 11.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80329

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/10	3 0 1 F	8017-4G		
	Z A B	8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
B 0 1 J 21/12	Z A B A	8017-4G		
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B F
			審査請求	未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)
(21) 出願番号	特願平5-229237			
(22) 出願日	平成5年(1993)9月14日			
(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号			
(72) 発明者	富川 孝幸 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内			
(72) 発明者	高田 進 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内			
(72) 発明者	石井 茂 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内			
(74) 代理人	弁理士 阿形 明 (外1名) 最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 触媒担体

(57) 【要約】

【構成】 水銀圧入法により測定される気孔分布において、直径0.1  $\mu$ m以上の気孔を全気孔体積の50%以上有し、かつ直径5  $\mu$ m以上の気孔を全気孔体積の5%以上有する全気孔体積が0.4 cc/g以上の多孔質体から成る触媒担体である。

【効果】 光学式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタなどのコロナ放電部から発生するオゾンの分解装置や冷蔵庫、トイレなどに使用されるオゾン併用の脱臭器などに用いられるオゾンフィルターなどの担体として好適である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水銀圧入法により測定される気孔分布において、直径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の気孔を全気孔体積の50%以上有し、かつ直径5  $\mu\text{m}$ 以上の気孔を全気孔体積の5%以上有する全気孔体積が0.4 cc/g以上である多孔質体から成る触媒担体。

【請求項2】 多孔質体が、その表面に直径0.05 mm以上の気孔開口部を1  $\text{mm}^2$ 当たり少なくとも5個有する請求項1記載の触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な触媒担体、さらに詳しくは、光学式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンターなどのコロナ放電部から発生するオゾンの分解装置や冷蔵庫、トイレなどに使用されるオゾン併用の脱臭器などに用いられるオゾンフィルターに好適な触媒担体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、光学式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンターなどのコロナ放電部から発生するオゾンの分解装置や、冷蔵庫、トイレなどに使用されるオゾン併用の脱臭器などにはハニカム型の活性炭やオゾンフィルターなどが用いられている。

【0003】このオゾンフィルターは、通常多孔質担体にオゾン分解触媒を担持したものであって、この多孔質担体としては、例えば細孔容積が0.5 cc/g以上で比表面積が20  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質体（特開昭57-160948号公報）、全細孔容積が0.5~1.5 cc/gであり、かつそのうちの細孔径1000~10000 Åの容積が0.2~0.6 cc/gの多孔質体（特開昭62-61637号公報）、比表面積100~350  $\text{m}^2/\text{g}$ をもち、半径40 Åから100 Å及び半径100 Åから500 Åにそれぞれ1つずつ明確なピークを有する多孔質体（特開平1-34929号公報）、細孔半径15~100 Åと細孔半径500 Å~1  $\mu\text{m}$ にそれぞれ1つのピークを有する多孔質体（特開平1-254254号公報）、半径4~200 Å及び半径200~300 Åにそれぞれ1つずつ明確なピークを有する多孔質体（特開平2-15485号公報）、全細孔容積が0.3 cc/g以上かつ細孔直径100 Å以上の細孔容積が全細孔容積の60%以上の多孔質体（特開平2-75341号公報）などがこれまでに提案されている。

【0004】しかしながら、年々高速化される機器から排出されるオゾンの量は増大し、また風量も多くなってきており、最近では、前記したような従来の多孔質体を用いたオゾンフィルターでは十分にその目的を達成することができなくなってきた。すなわち、これまでのオゾンフィルターは、風量が大い場合には、処理すべきオゾンの濃度を低くしなければならぬし、あえて高濃度で用いると寿命が短いという欠点を有していた。こ

2

れは、従来のオゾンフィルターがいずれも主として0.1  $\mu\text{m}$ 以下の細孔径で構成されていることに起因するものと思われる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のオゾンフィルターが有する欠点を克服し、オゾン濃度が高く、かつ風量が多い場合でも十分にオゾン分解効果を発揮することができ、しかも高温でも寿命の長いオゾンフィルターなどを与える多孔質成形体から成る触

媒担体を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特にオゾンフィルターとして適した触媒担体を開発するべく鋭意研究を重ねた結果、特定の気孔分布を有し、かつ全気孔の占める体積が一定以上の多孔質体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、水銀圧入法により測定される気孔分布において、直径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の気孔を全気孔体積の50%以上有し、かつ直径5  $\mu\text{m}$ 以上の気孔を全気孔体積の5%以上有する全気孔体積が0.4 cc/g以上である多孔質体から成る触媒担体、好ましくは、顕微鏡により観察したときに、その表面に直径0.05 mm以上の気孔開口部を1  $\text{mm}^2$ 当たり少なくとも5個有する触媒担体を提供するものである。

【0008】本発明の触媒担体を構成する多孔質体の材料としては、これまでオゾンフィルターの材料として用いられているものの中から任意に選ぶことができる。このようなものとしては、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、アルミナ・マグネシア、アルミナ・チタニア、シリカ・チタニア、アルミナ・ジルコニア、シリカ・ジルコニア、ゼオライトなどがある。

【0009】本発明においては、これらの材料を水銀圧入法により測定したときの気孔分布において、直径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の気孔が全気孔体積の50%以上、好ましくは70%以上で、かつ直径5  $\mu\text{m}$ 以上の気孔が全気孔体積の5%以上、好ましくは10%以上有する多孔質体にて形成することが必要である。

【0010】このような気孔分布を得るには、粒度0.5  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上の粒状体を主体とし、これに粒度0.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒状体20重量%以下を含む原料を押出成形して焼成する。一般に、押出成形の場合、材料の中で粒度の小さいものが表面近傍に集まる傾向があるので、粒度0.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒状体が20重量%よりも多くなると、これが表面近傍に集結し、平滑面を形成する結果、所望の気孔分布が得られないことになる。

【0011】その外、粒度0.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒状体を主

30

体とする原料を用い、押出成形後、乾燥又は焼成の際に、急激に熱を加えて、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の微細なクラックを発生させることにより所望の気孔分布を形成させることもできる。

【0012】また、本発明においては、全気孔体積が $0.4\text{cc/g}$ 以上である多孔質体とすることが必要であるが、この要件は、例えば原料中に存在する気化性物質の量の調整及び乾燥や焼成の際の加熱条件の制御によって達成することができる。

【0013】次に、本発明の多孔質体は、その表面に直径 $0.05\text{mm}$ 以上の気孔開口部を $1\text{mm}^2$ 当たり少なくとも5個有するものが好ましいが、このような気孔開口部の形成は、例えば成形の際に、原料中に粒径 $0.05\text{mm}$ 以上の気化性物質を配合することによって行われる。この気化性物質としては、例えばセルロース、合成樹脂、ナフタリン、カンファーなどの有機物、炭素質物、ホウ酸、炭酸塩などの無機物が用いられる。これらは、通常、多孔質体形成原料に対し $5\sim 20$ 重量%の割合で配合される。

【0014】また、微細な粒子をバインダーを用い、あるいは用いずに造粒して粒径 $0.05\text{mm}$ 以上の収縮性顆粒を調製し、この顆粒を所定の形状に成形後加熱焼成して各顆粒を凝結させるとともに収縮させ、顆粒間に気孔を発生させることによって、所望の気孔分布及び表面気孔開口部を形成させてもよい。この場合のバインダーとしては水溶性デンプン、アルギン酸、ゼラチンなどの天然物質や、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースのような変性セルロースやポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドンのような水溶性ポリマーなどの合成物質が用いられる。

【0015】一般に、顆粒を調整するために用いる微細粒子としては、比表面積の大きい方がフィルター特性のよい担体を与えるので、比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いるのが好ましい。

【0016】本発明の触媒担体を製造するには、例えば前記した所要の原料成分を所要の割合で混合し、適当量の水を加えて混練したのち、所要の形状に押出成形する。このようにして得た成形体を次に $100\sim 300^\circ\text{C}$ の温度で乾燥する。この乾燥は通常大気圧下で行われるが、気孔形成を促進するために減圧下で行うこともできる。乾燥後、電気炉などを用いて $500\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で焼成する。この焼成時間は、通常 $1\sim 10$ 時間の範囲内である。

【0017】このようにして、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の範囲の直径をもつ気孔を $0.4\sim 1.5\text{cc/g}$ の範囲で含む多孔質体を得られる。この多孔質体の比表面積としては $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0018】本発明においては、前記のような気孔分布及び特に表面気孔開口部を設けたことにより、この多孔

質体に触媒を担持させてオゾンフィルターとした場合、オゾン含有する気体は、多孔質体表面に存在する活性金属と反応するだけでなく、多孔質体表面の気孔開口部から内部の気孔内に速やかに進入し、活性金属と接触し分解される。

【0019】このようにして得られる本発明の触媒担体は、円柱状、角柱状、管状、球状、円筒状など任意の形状に形成され、それぞれの使用目的に応じた触媒活性成分を担持させて触媒とすることができ。

【0020】本発明の触媒担体をオゾンフィルターに使用するには、ハニカム形状とするのが有利である。

【0021】本発明の触媒担体に担持させることができる触媒活性成分の例としては、モリブデン、タングステン、ニッケル、コバルト、銅のような水素化用触媒金属成分、白金、パラジウム、ロジウムのような焼成用触媒金属成分、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、マンガ、バナジウム、ジルコニウム、銀のようなオゾン分解用触媒金属成分などを挙げることができる。

【0022】本発明の触媒担体に、触媒金属成分を担持させるには、例えばこれらの金属の化合物を溶解した水溶液を、触媒担体へ含浸させたのち、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ で焼き付ける操作を、必要量の触媒金属成分が吸着されるまで数回繰り返すことによって行うことができる。

【0023】

【実施例】次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0024】実施例1

水酸化アルミニウム(粒径 $2\sim 5\mu\text{m}$ )58重量部と、シリカA(粒径 $1\sim 4\mu\text{m}$ 、比表面積 $18\text{m}^2/\text{g}$ )19重量部と、シリカB(粒径 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ 、比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ )7重量部とホウ酸(試薬1級)16重量部とメチルセルロース系バインダー8重量部とを乾式混合したのち、これに水27重量部と、可塑剤として、グリセリン8重量部を加えパッチャーで混練した。次いで、この混練物をハニカム形状に押出成形し、この成形体を $200^\circ\text{C}$ で1時間乾燥したのち、 $800^\circ\text{C}$ において1時間焼成することにより、縦 $31\text{mm}$ 、横 $28\text{mm}$ 、長さ $12\text{mm}$ の外寸法を有し、開口率58.4%、穴径 $1.49\text{mm}$ 、肉厚 $0.46\text{mm}$ 、ピッチ $1.95\text{mm}$ のハニカム構造状担体を製造した。この担体の水銀 porosimeter により測定した気孔分布を図1にグラフ1として示す。

【0025】これから分るように、この担体の全気孔体積は、 $0.57\text{cc/g}$ であり、孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の気孔の全気孔体積に対する割合は82%、孔径 $5\mu\text{m}$ 以上の気孔の全気孔体積に対する割合は21%であった。

【0026】また、この担体のアトランダムに選んだ表面5カ所について顕微鏡写真を撮り、その $1\text{mm}^2$ 当たりの直径 $0.05\text{mm}$ 以上の気孔開口部の数を数えとった

ところ、その数は2〜5個であった。

#### 【0027】実施例2

水酸化アルミニウムの量を61重量部、シリカAの量を15重量部、シリカBの量を18重量部、ホウ酸の量を6重量部に変えた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図1にグラフ1として示す。

【0028】これから分るように、この担体の全気孔体積は、0.51cc/gであり、孔径0.1μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は53%、孔径5μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は8%であった。また、実施例1と同様にして求めた表面の気孔開口部の数は0〜1個であった。

#### 【0029】実施例3

水酸化アルミニウム（粒径2〜5μm）58重量部と、シリカA（粒径1〜4μm、比表面積8m<sup>2</sup>/g）19重量部と、ホウ酸（試薬1級）16重量部とメチルセルローズ系バインダー8重量部を乾式混合した。次に、10重量%デンプン水溶液30重量部に対し、シリカB（粒径0.01〜0.05μm、比表面積100m<sup>2</sup>/g）7重量部と可溶性としてのグリセリン8重量部を加えた溶液を上記の乾式混合物と混合し、パッチャーで混練した。この混練物を押出成形し、実施例1と同じハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図1にグラフ1として示す。

【0030】これから分るように、この担体の全気孔体積は、0.51cc/gであり、孔径0.1μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は87%、孔径5μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は10%であった。また、実施例1と同様にして求めた表面の気孔開口部の数は15〜25個であった。

#### 【0031】比較例1

実施例1で用いたのと同じ水酸化アルミニウム62.5重量部と、実施例1で用いたのと同じシリカB37.5重量部との混合物に水50重量部を加えて混練りしたのち、押出成形して実施例1と同じハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図1にグラフ1として示す。

【0032】これから分るように、全気孔体積は、0.69cc/gであり、孔径0.1μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は11%、孔径5μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は2%であった。

#### 【0033】比較例2

各成分の使用量を、水酸化アルミニウム62.4重量部、シリカA18.8重量部、シリカB18.8重量部、ホウ酸5重量部及び水46重量部に変えること以外は全く実施例1と同様にしてハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図1にグラフVとして示す。

【0034】これから分るように、この担体の全気孔体積は、0.73cc/gであり、孔径0.1μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は51%、孔径5μm以上の気孔の全気孔体積に対する割合は2%であった。

#### 【0035】参考例1

実施例1〜3、比較例1、2で得たハニカム構造状担体のそれぞれについて、18重量%酢酸コバルト水溶液を浸漬させたのち、400℃において30分間焼き付ける操作を3回繰り返すことにより、酸化コバルト換算50〜200mg/g担体の割合で含むオゾンフィルターを製造した。これらの比表面積を表1に示す。

【0036】次に、実施例1、2及び比較例1、2の担体を用いたフィルターについて、-10℃の温度、入口オゾン濃度100ppm、空間速度17000h<sup>-1</sup>の条件下におけるオゾン分解能を測定し、その結果を表1に示す。

#### 【0037】

【表1】

実験番号	担体	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	オゾン分解率(%)			
			開始時	30分後	60分後	80分後 120分後
1	実施例1	110	100	100	100	100 99
2	実施例2	105	100	99.5	98.5	95 89
3	比較例1	150	100	92	70	— —
4	比較例2	90	100	97	76	— —

【0038】この表から明らかなように、本発明の担体を用いたオゾンフィルターは、それ以外の担体を用いたものに比べ経時的な能力低下が著しく少ない。

【0039】次に、実施例1、3で得た担体を用いたオゾンフィルターについて、25℃の温度、入口オゾン濃

度100ppm、空間速度58000h<sup>-1</sup>の条件下でオゾン分解能を測定した。この結果を表2に示す。

#### 【0040】

【表2】

実験番号	担 体	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	オゾン分解率(%)			
			開始時	60分後	120分後	180分後
1	実施例1	110	9.3	82.5	78.0	73.5
2	実施例3	50	9.4	87.5	82.5	80

【0041】この表から明らかなように、表面に直径0.05mm以上の気孔開口部を $1\text{mm}^2$ 当たり少なくとも5個有する担体を用いたものは、5個未満のものに比べ、より高いオゾン分解率を示す。

【0042】

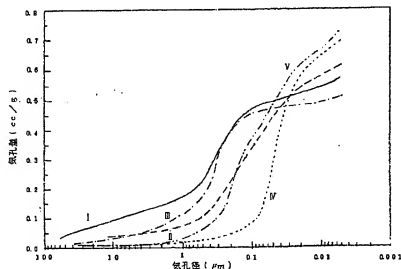
【発明の効果】本発明の担体を用いた触媒は、それ以外の担体を用いた触媒に比べ高い触媒活性及び活性持続性\*

を示す。そして、この効果は、特にハニカム構造状としてオゾンフィルターとして用いた場合に顕著であるので、オゾンフィルター用として好適である。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例で得たハニカム構造状担体の気孔径分布を示すグラフ。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安田 德行  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 矢後 直樹  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成13年7月24日(2001. 7. 24)

【公開番号】特開平7-80329  
 【公開日】平成7年3月28日(1995. 3. 28)  
 【平通号数】公開特許公報7-804  
 【出願番号】特願平5-229237  
 【国際特許分類第7版】

B01J	35/10	301
		ZAB
B01D	53/86	ZAB
B01J	21/12	ZAB
[F1]		
B01J	35/10	301 F
		ZAB
	21/12	ZAB A
B01D	53/36	ZAB F

【手続補正書】  
 【提出日】平成12年9月8日(2000. 9. 8)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0003  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0003】このオゾンフィルターは、通常多孔質担体にオゾン分解触媒を担持したものであって、この多孔質担体としては、例えば細孔容積が $0.5 \text{ cc/g}$ 以上で比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質体(特開昭57-160948号公報)、全細孔容積が $0.5 \sim 1.5 \text{ cc/g}$ であり、かつそのうち細孔径 $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$ の容積が $0.2 \sim 0.6 \text{ cc/g}$ の多孔質体(特開

昭62-61637号公報)、比表面積 $100 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ をもち、半径 $40 \text{ \AA}$ から $100 \text{ \AA}$ 及び半径 $100 \text{ \AA}$ から $500 \text{ \AA}$ にそれぞれ1つずつ明確なピークを有する多孔質体(特開平1-34929号公報)、細孔半径 $15 \sim 100 \text{ \AA}$ と細孔半径 $500 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ にそれぞれ1つのピークを有する多孔質体(特開平1-254254号公報)、半径 $40 \sim 200 \text{ \AA}$ 及び半径 $200 \sim 300 \text{ \AA}$ にそれぞれ1つずつ明確なピークを有する多孔質体(特公平2-15485号公報)、全細孔容積が $0.3 \text{ cc/g}$ 以上かつ細孔直径 $100 \text{ \AA}$ 以上の細孔容積が全細孔容積の60%以上の多孔質体(特開平2-75341号公報)などがこれまでに提案されている。